

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 7月27日

出願番号
Application Number:

特願2000-226938

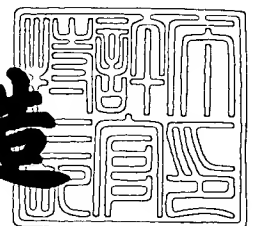
出願人
Applicant(s):

株式会社村田製作所

2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3047642

【書類名】 特許願

【整理番号】 00543MR

【提出日】 平成12年 7月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 16/18

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

【氏名】 竹島 裕

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代理人】

【識別番号】 100092071

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 均

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043993

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合酸化物薄膜の製造方法及び製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 2 種類以上の金属化合物を溶媒に溶解することにより金属化合物溶液を調製し、

(b) 前記金属化合物溶液を、2 流体ノズルを用いて噴霧状態とし、1 0 0 Torr 以下の圧力に保持された成膜チャンバー内に直接導入し、

(c) 成膜チャンバー内に配置され、前記溶媒の沸点以上の温度に加熱された基板上に複合酸化物薄膜を成膜すること

を特徴とする複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 2】

前記 2 流体ノズルに使用されるガスが、酸化性ガスを含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 3】

前記 2 種類以上の金属化合物を溶解させる溶媒が、常圧下で 1 0 0 °C 以上の沸点を有するものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 4】

前記 2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、ジピバロイルメタナト錯体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 5】

前記 2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、アセチルアセトナト錯体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 6】

前記 2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、金属アルコキシドであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 7】

複合酸化物薄膜の成膜を少なくとも 2 回以上に分けて行い、各回の成膜後に、成膜時の圧力よりも低い圧力下で熱処理を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 8】

少なくとも最終回の成膜を行った後に、成膜時の酸素分圧よりも高い酸素分圧で熱処理を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の複合酸化物薄膜の製造方法を実施するのに用いられる薄膜製造装置であって、

前記金属化合物溶液を供給する溶液供給機構、

前記金属化合物溶液を噴霧状態にする 2 流体ノズルと、

前記噴霧状態の金属化合物溶液を導入して複合酸化物薄膜の成膜を行わせる成膜チャンバーと、

前記成膜チャンバー内に配置された基板を、前記溶媒の沸点以上の温度に加熱する基板ヒータと、

前記成膜チャンバー内を 1 0 0 Torr 以下の圧力にまで減圧する減圧ポンプとを具備することを特徴とする複合酸化物薄膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、複合酸化物薄膜の製造方法及び複合酸化物薄膜の製造装置に関し、詳しくは、小面積で大容量を得ることが可能な薄膜キャパシタなどの電子デバイスに用いられる複合酸化物薄膜の製造方法及び製造装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、電子部品の分野においては回路の高密度化に伴い、積層セラミックコンデンサなどの電子デバイスに関しては、よりいっそうの小型化及び高性能化が望

まれている。

【0003】

例えば、積層セラミックコンデンサは、通常、以下のような方法により製造されている。

①まず、所定の大きさにカットされたセラミック生シート上に電極ペーストを印刷し、乾燥する。

②それから、電極ペーストを印刷し、乾燥した生シートを積層し、圧着することにより、積層圧着ブロックを形成する。

③そして、この積層圧着ブロックを所定の位置でカットして、個々の素子に分割する。

④分割された個々の素子を所定の条件で焼成する。

⑤焼成された素子の所定の位置に外部電極ペーストを塗布し、焼き付けて外部電極を形成する。

これにより、製品である積層セラミックコンデンサが形成される。

【0004】

しかしながら、上記従来の方法で積層セラミックコンデンサを製造する場合、セラミック原料粉末の粒径よりも誘電体層を薄くすることは不可能であり、また、セラミック原料粉末の粒径よりも厚みが多い場合であっても、誘電体層を薄くしすぎると、誘電体層の欠陥によるショートや電極切れが発生しやすくなるという問題点がある。このように、現状では誘電体層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下の積層セラミックコンデンサを製造することは困難で、小型、大容量化が制約されているのが実情である。

【0005】

このような問題点を解消して、誘電体厚みが $1\mu\text{m}$ 以下の積層セラミックコンデンサを製造することができるようにするために、誘電体の製造方法にCVD法、ゾルーゲル法、PVD法などの薄膜製造プロセスを適用することが検討されている。

そして、これらの方法のうち、原料ガスを成膜チャンバー内に導入し、加熱された基板上に成膜するCVD法は、結晶性が良好で、誘電率の高い薄膜を得るこ

とができるという特徴を有している。

【0006】

しかし、このCVD法は、構成元素が多くなると、装置が非常に複雑になり、コストの増大を招くという問題点がある。

【0007】

また、高誘電率が得られる BaTiO_3 , SrTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ などの誘電体材料を用いる場合、原料が常温、常圧で固体あるいは液体であるため、減圧下で加熱して蒸発あるいは昇華させることが必要になる。

そして、原料を蒸発あるいは昇華させることができるためには、原料が十分な蒸気圧を有していることが必要があり、さらに複合酸化物膜を製造する場合には、最も気化温度の高い原料の搬送温度が、最も分解温度の低い原料の分解温度よりも低くなければならないことから、原料の選択範囲が非常に狭くなり、通常は、非常に高価な原料を用いることが必要になるという問題点がある。

【0008】

また、一般に原料を気化させるためには、加熱を行うことが必要であり、原料そのものが重合などの化学反応を引き起こして変質し、安定した気化量を得ることが困難で、組成制御が容易ではないという問題点がある。

【0009】

かかる問題点を解消する方法として、CVD原料をTHF（テトラヒドロフラン： $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ）に溶解した状態で、加熱された気化器に供給して噴霧、気化させ、その状態（気化状態）で成膜チャンバーまで搬送して成膜する方法が提案されている（特開平9-219497号）。

【0010】

この方法においては、気化させる前の工程で原料を加熱状態とする必要がないため、原料の変質は起こりにくいが、一旦気化させた原料を成膜チャンバーまで搬送する必要があることから、搬送工程で、凝縮、固化、分解などが生じないような原料を選択することが必要となり、原料の選択範囲が制約されることに関し

ては、通常のCVD法の場合と同様である。

【0011】

さらに特開平9-213643号には、原料溶液を超音波噴霧器により霧化し、得られた液滴を200～700Torrに保持されたチャンバーに搬送し、チャンバー内に保持された基板上に蒸着した後、蒸着膜を550～850℃の温度で熱処理し、誘電体薄膜を得る方法が開示されている。

【0012】

この方法は、MOD法あるいはゾルーゲル法の成膜工程を、霧化した液滴を用いて実施するようにしたものであり、上記のCVD用の原料以外の原料も使用することが可能で、しかも、常温付近で蒸着を行うことが可能であるという特徴を有している。

【0013】

しかしながら、この方法においては、室温付近で、比較的高い圧力下で成膜を行うようにしているため、膜中に液滴として存在している有機成分の多くが膜中に残留することになる。そのため、成膜後の減圧と乾燥、その後の熱処理が必須となり、乾燥や熱処理の工程でクラックなどが発生しやすいという問題点がある。なお、これは、ゾルーゲル法の場合と同様の問題点である。

【0014】

したがって、この方法により、クラックのない誘電体膜を得ようとする、成膜後の減圧、乾燥、及び熱処理を十分に行うことができず、膜中に有機成分が残留することになり、十分な結晶性を実現することができず、高誘電率を得ることが困難であるという問題点がある。

【0015】

本願発明は、上記問題点を解決するものであり、複雑な工程を必要とせず、安価な原料を用いて、誘電率が高く、しかも信頼性の高い複合酸化物薄膜を効率よく製造することが可能な複合酸化物薄膜の製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本願発明（請求項 1）の複合酸化物薄膜の製造方法は、

（a）2 種類以上の金属化合物を溶媒に溶解することにより金属化合物溶液を調製し、

（b）前記金属化合物溶液を、2 流体ノズルを用いて噴霧状態とし、1 0 0 Torr 以下の圧力に保持された成膜チャンバー内に直接導入し、

（c）成膜チャンバー内に配置され、前記溶媒の沸点以上の温度に加熱された基板上に複合酸化物薄膜を成膜すること

を特徴としている。

【0 0 1 7】

金属化合物溶液を、2 流体ノズルを用いて噴霧状態とし、1 0 0 Torr 以下の圧力に保持された成膜チャンバー内に直接導入することにより、金属化合物溶液を気化あるいは霧化させて配管内を搬送することが不要になるため、気化温度と分解温度の関係が問題となるようなことがなく、原料選択の自由度が向上し、安価な原料を用いて、誘電率が高く、しかも信頼性の高い複合酸化物薄膜を効率よく製造することができる。

また、噴霧装置として 2 流体ノズルを用いるようにしているので、発生した液滴に十分な運動速度を与えることが可能になり、加熱した基板上に効率よく成膜することができるようになる。

なお、2 流体ノズルとは、液体と気体とを混合して高速で噴射し、液体を霧化させるようにしたノズルを意味する概念であり、具体的な構成や構造に関しては特別の制約はない。

【0 0 1 8】

また、請求項 2 の複合酸化物薄膜の製造方法は、前記 2 流体ノズルに使用されるガスが、酸化性ガスを含むものであることを特徴としている。

【0 0 1 9】

2 流体ノズルに使用されるガスとして、酸化性ガスを含むものを用いることにより、成膜チャンバー内において、酸化性雰囲気下で成膜を行うことが可能になり、特性の安定した複合酸化物薄膜を効率よく製造することが可能になる。

【 0 0 2 0 】

また、請求項 3 の複合酸化物薄膜の製造方法は、前記 2 種類以上の金属化合物を溶解させる溶媒が、常圧下で 1 0 0 ℃以上の沸点を有するものであることを特徴としている。

【 0 0 2 1 】

金属化合物を溶解させる溶媒として、常圧下における沸点が 1 0 0 ℃以上であるものを用いるようにした場合、噴霧状態の原料中の溶媒成分が、基板近傍に達するまでに蒸発してしまい、粉化することを抑制、防止して、効率よく成膜することができるようになる。

なお、この請求項 3 の複合酸化物薄膜の製造方法のように、溶媒として、沸点の高い溶媒（常圧下における沸点が 1 0 0 ℃以上）を用いても、成膜チャンバー内の圧力を 1 0 0 Torr 以下にするとともに、基板を加熱状態として成膜を行うようにしているので、成膜時の膜中に有機成分が残留しにくく、結晶性が良好で、誘電率の高い複合酸化物薄膜を得ることができる。

【 0 0 2 2 】

また、請求項 4 の複合酸化物薄膜の製造方法は、前記 2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、ジピバロイルメタナト錯体であることを特徴としている。

【 0 0 2 3 】

2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、ジピバロイルメタナト金属化合物であるような場合に、本願発明を適用することにより、搬送過程での原料の分解を効率よく防止して、原料の有効利用、原料組成の安定化を図ることが可能になり、薄膜の特性の安定化を図ることが可能になる。

【 0 0 2 4 】

また、請求項 5 の複合酸化物薄膜の製造方法は、前記 2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、アセチルアセトナト錯体であることを特徴としている。

【 0 0 2 5 】

2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、アセチルアセトナト錯体であるような場合にも、本願発明を適用することにより、搬送過程での原料の分解を効率よく防止して、原料の有効利用、原料組成の安定化を図ることが可能になり、

薄膜の特性の安定化を図ることが可能になる。

【 0 0 2 6 】

また、請求項 6 の複合酸化物薄膜の製造方法は、前記 2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、金属アルコキシドであることを特徴としている。

【 0 0 2 7 】

2 種類以上の金属化合物の少なくとも 1 つが、金属アルコキシドであるような場合にも、本願発明を適用することにより、搬送過程での原料の分解を効率よく防止して、原料の有効利用、原料組成の安定化を図ることが可能になり、薄膜の特性の安定化を図ることが可能になる。

【 0 0 2 8 】

また、請求項 7 の複合酸化物薄膜の製造方法は、複合酸化物薄膜の成膜を少なくとも 2 回以上に分けて行い、各回の成膜後に、成膜時の圧力よりも低い圧力下で熱処理を施すことを特徴としている。

【 0 0 2 9 】

成膜を少なくとも 2 回以上に分けて行い、各回の成膜後に、成膜時の圧力よりも低い圧力下で熱処理を施すことにより、有機成分の膜中への残留を防ぐことが可能になり、成膜された誘電体薄膜の誘電率をさらに向上させて、信頼性を高めることができる。

【 0 0 3 0 】

また、請求項 8 の複合酸化物薄膜の製造方法は、少なくとも最終回の成膜を行った後に、成膜時の酸素分圧よりも高い酸素分圧で熱処理を施すことを特徴としている。

【 0 0 3 1 】

少なくとも最終回の成膜を行った後に、成膜時の酸素分圧よりも高い酸素分圧で熱処理を施すようにした場合、結晶性が高く、酸素欠損の少ない複合酸化物薄膜を得ることが可能になる。

【 0 0 3 2 】

また、本願発明（請求項 9）の複合酸化物薄膜の製造装置は、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の複合酸化物薄膜の製造方法を実施するのに用

いられる薄膜製造装置であって、

前記金属化合物溶液を供給する溶液供給機構、

前記金属化合物溶液を噴霧状態にする 2 流体ノズルと、

前記噴霧状態の金属化合物溶液を導入して複合酸化物薄膜の成膜を行わせる成膜チャンバーと、

前記成膜チャンバー内に配置された基板を、前記溶媒の沸点以上の温度に加熱する基板ヒータと、

前記成膜チャンバー内を 1 0 0 Torr 以下の圧力にまで減圧する減圧ポンプとを具備することを特徴としている。

【 0 0 3 3 】

上述のように構成された複合酸化物薄膜の製造装置を用いることにより、本願発明の複合酸化物薄膜の製造方法を確実に実施して、高誘電率を有し、信頼性の高い複合酸化物薄膜を効率よく製造することが可能になる。

【 0 0 3 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本願発明の実施の形態を示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。

図 1 は、本願発明の一実施形態にかかる複合酸化物薄膜の製造装置の要部構成を模式的に示す図であり、図 2 は、本願発明の一実施形態にかかる薄膜製造装置において用いられている 2 流体ノズルの構成を示す図である。

【 0 0 3 5 】

図 1 に示すように、この薄膜製造装置は、金属化合物溶液（原料溶液）10 を供給するための溶液供給機構（この実施形態ではダイヤフラム型の液送ポンプ）1 と、金属化合物溶液 10 を噴霧状態にする 2 流体ノズル 2 と、噴霧状態の金属化合物溶液 10 が導入される成膜チャンバー 3 と、成膜チャンバー 3 内に配置された基板 4 を加熱する基板ヒータ 5 と、成膜チャンバー 3 内を 1 0 0 Torr 以下の圧力にまで減圧することが可能な減圧ポンプ（この実施形態ではロータリーポンプ）6 とを備えている。

【 0 0 3 6 】

また、2流体ノズル2は、図2に示すように、金属化合物溶液（原料溶液）10が通過する中心管2aと、中心管2aの外側に設けられた外側管2bとを備えており、外側管2bに設けられたガス導入口2cから導入されるガスが、中心管2aと外側管2bの間の空間を通過し、中心管2aを通過した原料溶液10が、このガスと混ざり合いながら噴霧されることにより、霧状になって成膜チャンバ-3内に導入されるように構成されている。

【0037】

なお、中心管2aは、内径が0.25mmの中空円管であり、中心管2aと外側管2bの間に形成されるガスの通過する空間は、内径1.59mm、外径2.3mmのドーナツ状（環状）の平面断面形状を有している。

上述のように構成された薄膜製造装置を用い、以下の〔実施形態1〕～〔実施形態3〕に示すような方法で複合酸化物薄膜を製造し、その特性を測定した。

【0038】

〔実施形態1〕

まず、金属化合物（Ba原料，Sr原料，及びTi原料）として、 $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ ， $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ ， $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_2$ ， $(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ を用意するとともに、溶媒として、ブトキシエタノール（沸点173℃）を用意する。

【0039】

それから、上記Ba原料，Sr原料，及びTi原料を、モル比が70：30：100となるように配合する。

【0040】

次に、この配合原料に、合計のモル濃度が0.03mol/lとなるように溶媒を添加し、マグネティックスターラーを用いて60min攪拌して金属化合物溶液（原料溶液）を得る。

【0041】

それから、この原料溶液を用いて、表1に示すような条件で、基板4上に複合酸化物薄膜を成膜する。

【0042】

【表1】

Ba原料	: Ba (DPM) 2
Sr原料	: Sr (DPM) 2
Ti原料	: Ti (O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ (DPM) 2
溶媒	: ブトキシエタノール
Ba : Sr : Ti原料モル比	: 70 : 30 : 100
溶液濃度	: 0.03mol/l
O ₂ ガス流量	: 5LM
成膜温度	: 550℃
成膜チャンバー圧力	: 12Torr
成膜時間	: 20min

【0043】

複合酸化物薄膜を成膜するにあたっては、サファイアR面基板(20×20×0.35mm)にPtをスパッタしたものを基板4として用い、成膜チャンバー3内の基板ヒータ5上に2枚セットする。そして、このとき、下部電極取り出し用として開口部18×16mmのメタルマスク(図示せず)を基板4上に配置する。

【0044】

それから、2流体ノズル2に、O₂ガスを400CCMの割合で流した状態で、ロータリーポンプ6を用いて成膜チャンバー3内を減圧し、基板4の加熱を開始する。このとき、成膜チャンバー3内の圧力は1Torrとする。

【0045】

基板4が成膜温度に達した後、一定時間保持し、O₂ガス量を5LMとして5min保持した後、液送ポンプ1から、2流体ノズル2への原料溶液10の注入を開始する。原料溶液10を注入するにあたっては、ダイヤフラム型の液送ポンプ1を、1パルス/2secで動作させ、液送速度が0.8CCMとなるようにダイヤフラムの移動距離を設定する。なお、このときの成膜チャンバー3内の圧力は12Torrとする。

【0046】

成膜を30min行った後、2流体ノズル2への原料溶液10の供給を停止し、

停止後5min後に、 O_2 ガス量を400CCMとして、成膜チャンバー3内を再び1Torrに30min保持する（温度は、550℃とする）。その後、成膜チャンバー3内を大気圧に戻し、基板4を冷却する。

【0047】

成膜後、メタルマスクを用い、Ba, Sr, 及びTiの複合酸化物薄膜（以下、「BST複合酸化物薄膜」ともいう）上に、直径が0.5mmのPt上部電極を50個形成し、LCRメーターを用いて1kHz, 100mVの条件で、BST複合酸化物薄膜の静電容量、 $\tan \delta$ 、及び直流電圧を印加した場合のリーク電流を測定した。測定結果の平均値を表2に示す。

【0048】

【表2】

静電容量	$\tan \delta$	リーク電流 at 1 V	破壊電圧
3490 pF	1.9%	350 pA	9.2 V

【0049】

表2に示すように、得られたBST複合酸化物薄膜は、 O_2 気流中での熱処理は施していないが、高い容量値が得られ、 $\tan \delta$ （損失）、リーク電流についても、薄膜キャパシタとして十分な特性が得られることが確認された。

また、上述のように特性を測定した後、これらのBST複合酸化物薄膜の断面観察を行い、膜厚を測定したところ、BST複合酸化物薄膜の膜厚は100nmであった。

またICP法により薄膜組成比を分析したところ、薄膜組成比はBa : Sr : Ti = 33 : 15 : 52と原料溶液中の組成とほぼ同一であった。

【0050】

次に、同一バッチで製造したBST複合酸化物薄膜を O_2 気流中で、600℃×3hの熱処理を行い（圧力は760Torrとする）、静電容量、 $\tan \delta$ 、及び直流電圧を印加した場合のリーク電流を測定した。測定結果の平均値を表3に示

す。

【0051】

【表3】

静電容量	$\tan \delta$	リーク電流 at 1 V	破壊電圧
4220 pF	2.3%	5.0 pA	11.7 V

【0052】

表3に示すように、 O_2 気流中で熱処理を施すことにより、静電容量特性が向上（約20%向上）し、リーク電流が低下することが確認された。このように、 O_2 気流中で熱処理を施した場合には、薄膜キャパシタとしての特性をさらに向上させることが可能になる。

【0053】

また、これらのBST複合酸化物薄膜の断面観察を行い、膜厚を測定したところ、BST複合酸化物薄膜の膜厚は100nmであった。

またICP法により薄膜組成比を分析したところ、薄膜組成比はBa : Sr : Ti = 33 : 15 : 52と原料溶液中の組成とほぼ同一であった。

【0054】

〔実施形態2〕

まず、金属化合物（Ba原料、Sr原料、及びTi原料）として、 $Ba(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Sr(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $TiO(C_5H_7O_2)_2$ を用意し、溶媒として、メトキシエタノール（沸点125℃）を用意する。

【0055】

それから、上記Ba原料、Sr原料、及びTi原料を、モル比が85 : 30 : 100となるように配合する。

【0056】

次に、この配合原料に、合計のモル濃度が0.005mol/lになるように溶媒

を添加し、マグネティックスターラーを用いて60min攪拌して金属化合物溶液（原料溶液）を得る。

【0057】

それから、この原料溶液を用いて、表4に示すような条件で、複合酸化物薄膜の成膜を行う。

【0058】

【表4】

Ba原料	: Ba(acac) ₂ · 2H ₂ O
Sr原料	: Sr(acac) ₂ · 2H ₂ O
Ti原料	: TiO(acac) ₂
溶媒	: メトキシエタノール
Ba : Sr : Ti原料モル比	: 85 : 30 : 100
溶液濃度	: 0.005mol/l
O ₂ ガス流量	: 10LM
成膜温度	: 550℃
成膜チャンバー圧力	: 22Torr
成膜時間	: 3min × 6

【0059】

基板及びマスクについては上記実施形態1の場合と同様のものを用いる。

そして、2流体ノズル2よりO₂ガスを400CCMの割合で流した状態で、ロータリーポンプ6を用いて成膜チャンバー3内を減圧し、基板4の加熱を開始する。（工程(a)）このときの成膜チャンバー3内の圧力は1Torrとする。

【0060】

基板4が成膜温度に達した後、一定時間保持し、O₂ガス量を10LMとして1min保持した後、2流体ノズル2への原料溶液10の注入を開始する（工程(b)）。原料溶液10の注入は、液送ポンプ1を1パルス/2secで動作させ、液送速度が0.8CCMとなるようにダイヤフラムの移動距離を設定した。このときの成膜チャンバー3内の圧力は22Torrとする。

【0061】

成膜を 3 min 行った後、2 流体ノズル 2 への原料溶液 1 0 の供給を停止し、停止後 1 min 後に、 O_2 ガス量を 4 0 0 C C M として成膜チャンバー 3 内を再び 1 T o r r に 1 0 min 保持する（温度は、5 5 0 ° C とする）（工程(c)）。

【 0 0 6 2 】

その後、再び O_2 ガス量を 1 0 L M として 1 min 保持した後、2 流体ノズル 2 への原料溶液 1 0 の注入を開始して成膜を 3 min 行い、成膜後に、2 流体ノズル 2 への原料溶液 1 0 の供給を停止し、停止後 1 min 後に、 O_2 ガス量を 4 0 0 C C M として成膜チャンバー 3 内を再び 1 T o r r に 1 0 min 保持する（温度は、5 5 0 ° C とする）（工程(d)）。

【 0 0 6 3 】

そして、上記の工程(d)の 6 回繰り返した後、成膜チャンバー 3 内を再び 1 T o r r に 1 0 min 保持する（温度は、5 5 0 ° C とする）。その後、成膜チャンバー 3 内を大気圧に戻し、基板 4 を冷却する。

【 0 0 6 4 】

このようにして得られた複合酸化物薄膜上に、メタルマスクを用いて、直径が 0. 5 mm の P t 上部電極を 5 0 個形成した後、 O_2 気流中で 6 0 0 ° C × 3 h の熱処理を施し（圧力は 7 6 0 T o r r とする）、及び L C R メーターを用いて 1 k H z , 1 0 0 m V の条件で静電容量、 $\tan \delta$ 、及び直流電圧を印加した場合のリーク電流を測定した。測定結果の平均値を第 5 表に示す。

【 0 0 6 5 】

【表 5】

静電容量	$\tan \delta$	リーク電流 at 1 V	破壊電圧
6 6 0 0 p F	2. 0 %	1 1 p A	9. 9 V

【 0 0 6 6 】

表 5 に示すように、得られた B S T 複合酸化物薄膜は、原料として実施の形態 1 に使用した C V D 原料と比べ、価格が 1 / 2 0 以下と安価なアセチルアセトナ

ト錯体を使用しているにもかかわらず、高い静電容量値が得られ、 $\tan \delta$ （損失）、リーク電流に関しても、薄膜キャパシタとして十分な特性が得られることが確認された。

【0067】

また、特性の測定後に、これらのBST複合酸化物薄膜の断面観察を行い、膜厚を測定したところ、BST複合酸化物薄膜の膜厚は100nmであった。

またICP法により薄膜組成比を分析したところ、薄膜組成比はBa : Sr : Ti = 31 : 16 : 53であった。

【0068】

[実施形態3]

まず、金属化合物（Ba原料、Sr原料、及びTi原料）として、Ba(i-OC₃H₇)₂、Sr(i-OC₃H₇)₂、Ti(i-OC₃H₇)₄を用意し、溶媒として、メトキシエタノール（沸点120℃）を用意する。

【0069】

それから、上記Ba原料、Sr原料、及びTi原料を、モル比が80 : 30 : 100となるように配合する。

【0070】

次に、合計のモル濃度が0.005mol/lになるように溶媒を添加し、マグネティックスターラーを用いて60min攪拌して金属化合物溶液（原料溶液）を得る。

【0071】

それから、この原料溶液を用いて、表6に示すような条件で、複合酸化物薄膜の成膜を行う。なお、成膜方法は上記実施形態2の場合と同様である。

【0072】

【表6】

Ba原料	: Ba (i-OC ₃ H ₇) ₂
Sr原料	: Sr (i-OC ₃ H ₇) ₂
Ti原料	: Ti (i-OC ₃ H ₇) ₄
溶媒	: メトキシエタノール + 0.01mol%アセチルアセトン
Ba : Sr : Ti原料モル比	: 80 : 30 : 100
溶液濃度	: 0.005mol/l
O ₂ ガス流量	: 10LM
成膜温度	: 550℃
成膜チャンバー圧力	: 22Torr
成膜時間	: 3min×5

【0073】

そして、得られた複合酸化物薄膜上に、メタルマスクを用いて、直径が0.5mmのPt上部電極を50個形成した後、O₂気流中で600℃×3hの熱処理を施し、LCRメーターを用いて1kHz, 100mVの条件で静電容量、tan δ、及び直流電圧を印加した場合のリーク電流を測定した。測定結果の平均値を第7表に示す。

【0074】

【表7】

静電容量	tan δ	リーク電流 at 1V	破壊電圧
6120 pF	1.5%	8.5 pA	11.3V

【0075】

得られた複合酸化物薄膜は、原料として実施形態1に使用したCVD原料と比べ、価格が、Ba, Srについては約1/10、Tiについては1/400以下と安価なアルコキシドを使用しているにもかかわらず、高い静電容量値が得られ

、 $\tan \delta$ （損失）、リーク電流に関しても、薄膜キャパシタとして十分な特性が得られることが確認された。

【0076】

また、特性の測定後に、これらのBST複合酸化物薄膜の断面観察を行い、膜厚を測定したところ、BST複合酸化物薄膜の膜厚は100nmであった。

またICP法により薄膜組成比を分析したところ、薄膜組成比はBa : Sr : Ti = 31 : 17 : 52であった。

【0077】

上記の実施形態1～3の方法で製造したBST複合酸化物薄膜は、いずれも 17 nF/mm^2 以上の高い容量密度を有しており、破壊電界強度も 90 kV/mm と信頼性も高く、しかも、得られた静電容量値からBST膜の比誘電率を算出すると、200～380となり、簡便な装置及び安価な原料を用いているにも関わらず既述した原料溶液を気化器に噴霧する場合と同等以上の特性が得られることが確認された。

【0078】

なお、上記実施形態1～3では、金属化合物（原料）としてジピバロイルメタナト錯体、アセチルアセトナト錯体、金属アルコキシドを用いた場合を示したが、本願発明において用いることが可能な金属化合物（原料）は、これらに限定されるものではなく、単一溶液化した場合に沈殿を生じたりしなければ、例えば、Ba, Sr用の原料としてはアルコキシドを用い、Tiについては、アセチルアセトナト錯体を用いるというように、2種類以上の化合物を用いても何ら問題はない。また、Ba, Srの複合アルコキシド原料を用いることも可能である。

【0079】

さらに、上記実施形態1～3では、ブトキシエタノール、メトキシエタノールの2種類の溶媒を用いたが、原料の溶解度が適当である限りにおいて、種々の溶媒を用いることが可能である。なお溶媒としては、常圧での沸点が 100°C 以上のものを用いることが望ましい。

【0080】

また、この複合酸化物薄膜に電極を付与して積層することにより、高容量の薄

膜キャパシタを得ることが可能になる。

【0081】

本願発明は、さらにその他の点においても、上記実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0082】

【発明の効果】

上述のように、本願発明（請求項1）の複合酸化物薄膜の製造方法は、金属化合物溶液を、2流体ノズルを用いて噴霧状態とし、100Torr以下の圧力に保持された成膜チャンバー内に直接導入することにより、金属化合物溶液を気化あるいは霧化させて配管内を搬送することが不要になるため、気化温度と分解温度の関係が問題となるようなことがなく、原料選択の自由度が向上し、安価な原料を用いて、誘電率が高く、しかも信頼性の高い複合酸化物薄膜を効率よく製造することができる。

【0083】

また、噴霧装置として2流体ノズルを用いるようにしているので、発生した液滴に十分な運動速度を与えることが可能で、加熱した基板上に効率よく成膜することができる。

【0084】

また、請求項2の複合酸化物薄膜の製造方法のように、2流体ノズルに使用されるガスとして、酸化性ガスを含むものを用いることにより、成膜チャンバー内において、酸化性雰囲気下で成膜を行うことが可能になり、特性の安定した複合酸化物薄膜を効率よく製造することができる。

【0085】

また、請求項3の複合酸化物薄膜の製造方法のように、金属化合物を溶解させる溶媒として、常圧下における沸点が100℃以上であるものを用いるようにした場合、噴霧状態の原料中の溶媒成分が、基板近傍に達するまでに蒸発してしまい、粉化することを抑制、防止して、効率よく成膜することができるようになる。なお、溶媒として、沸点の高い溶媒（常圧下における沸点が100℃以上）を用いても、成膜チャンバー内の圧力を100Torr以下にするとともに、基板を加

熱状態として成膜を行うようにしているので、成膜時の膜中に有機成分が残留しにくく、結晶性が良好で、誘電率の高い複合酸化物薄膜を得ることができる。

【0086】

また、請求項4の複合酸化物薄膜の製造方法のように、2種類以上の金属化合物の少なくとも1つとして、ジピバロイルメタナト金属化合物を用いる場合に、本願発明を適用することにより、搬送過程での原料の分解を効率よく防止して、原料の有効利用、原料組成の安定化を図ることができる。

【0087】

また、請求項5の複合酸化物薄膜の製造方法のように、2種類以上の金属化合物の少なくとも1つとして、アセチルアセトナト錯体を用いる場合にも、本願発明を適用することにより、搬送過程での原料の分解を効率よく防止して、原料の有効利用、原料組成の安定化を図ることができる。

【0088】

また、請求項6の複合酸化物薄膜の製造方法のように、2種類以上の金属化合物の少なくとも1つとして、金属アルコキシドを用いる場合にも、本願発明を適用することにより、搬送過程での原料の分解を効率よく防止して、原料の有効利用、原料組成の安定化を図ることができる。

【0089】

また、請求項7の複合酸化物薄膜の製造方法のように、成膜を少なくとも2回以上に分けて行い、各回の成膜後に、成膜時の圧力よりも低い圧力下で熱処理を施すようにした場合、有機成分の膜中への残留を防ぐことが可能になり、成膜された誘電体薄膜の誘電率をさらに向上させて、信頼性を高めることができる。

【0090】

また、請求項8の複合酸化物薄膜の製造方法のように、少なくとも最終回の成膜を行った後に、成膜時の酸素分圧よりも高い酸素分圧で熱処理を施すようにした場合、結晶性が高く、酸素欠損の少ない複合酸化物薄膜を得ることができる。

【0091】

また、本願発明（請求項9）の複合酸化物薄膜の製造装置は、金属化合物溶液を供給する溶液供給機構、金属化合物溶液を噴霧状態にする2流体ノズル、噴霧

状態の金属化合物溶液が導入される成膜チャンバー、成膜チャンバー内に配置された基板を、溶媒の沸点以上の温度に加熱する基板ヒータ、成膜チャンバー内を 1 0 0 Torr 以下の圧力にまで減圧する減圧ポンプなどを具備しており、かかる複合酸化物薄膜の製造装置を用いることにより、本願発明の複合酸化物薄膜の製造方法を確実に実施して、高誘電率を有し、信頼性の高い複合酸化物薄膜を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本願発明の一実施形態にかかる複合酸化物薄膜の製造装置の要部構成を模式的に示す図である。

【図 2】

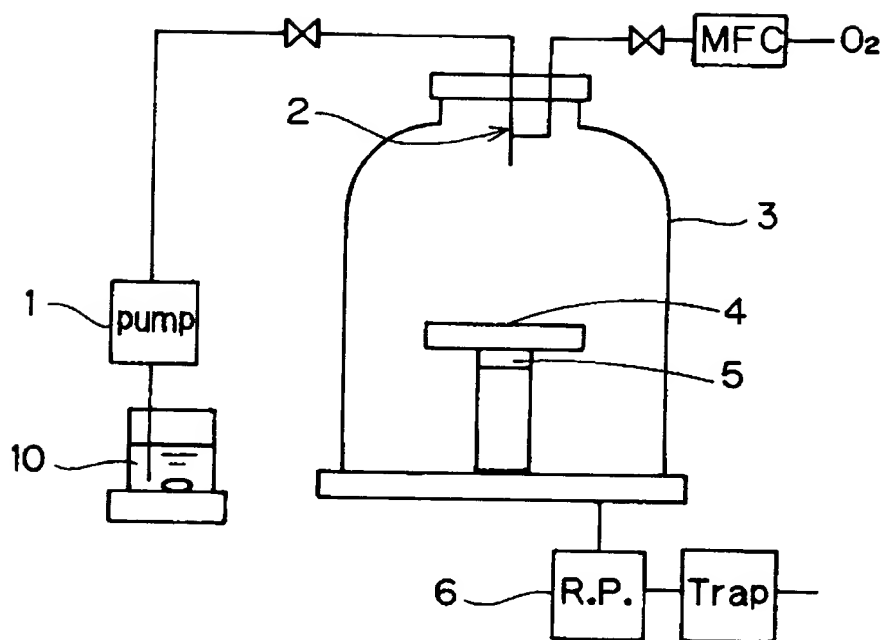
本願発明の一実施形態にかかる複合酸化物薄膜の製造装置において用いられている 2 流体ノズルの構成を示す図である。

【符号の説明】

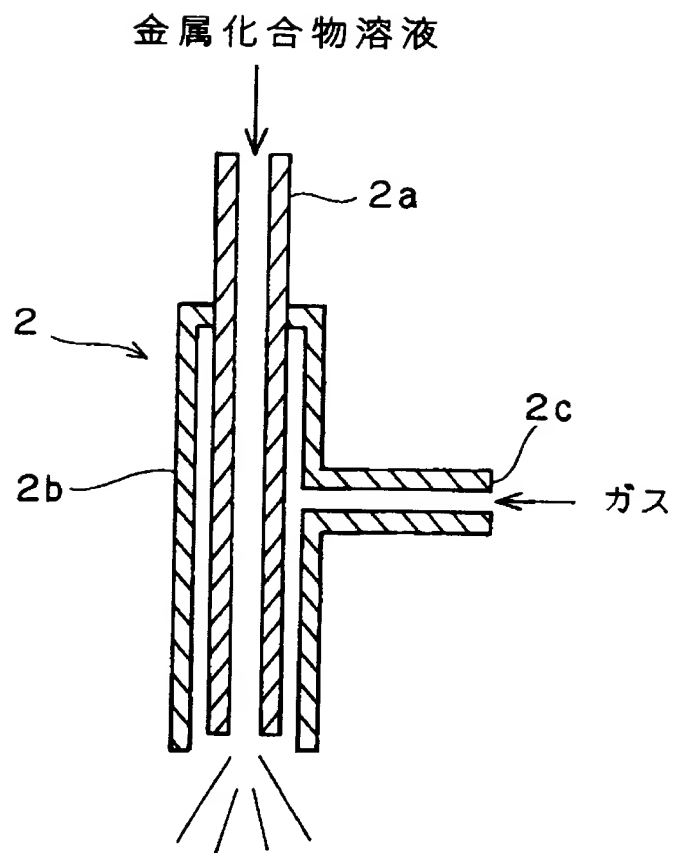
- | | |
|-----|-----------------|
| 1 | 溶液供給機構（液送ポンプ） |
| 2 | 2 流体ノズル |
| 2 a | 2 流体ノズルの中心管 |
| 2 b | 2 流体ノズルの外側管 |
| 2 c | 2 流体ノズルのガス導入口 |
| 3 | 成膜チャンバー |
| 4 | 基板 |
| 5 | 基板ヒータ |
| 6 | 減圧ポンプ（ロータリーポンプ） |
| 1 0 | 金属化合物溶液（原料溶液） |

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複雑な工程を必要とせず、安価な原料を用いて、誘電率が高く、しかも信頼性の高い複合酸化物薄膜を効率よく製造することが可能な複合酸化物薄膜の製造方法及び製造装置を提供する。

【解決手段】 金属化合物溶液 10 を、2 流体ノズル 2 を用いて直接に、100 Torr 以下の圧力に保持された成膜チャンバー 3 内に噴霧状態で導入して、複合酸化物薄膜の成膜を行う。

また、2 流体ノズルに使用されるガスとして、酸化性ガスを含むものを用いる。

また、金属化合物を溶解させる溶媒として、常圧下における沸点が 100℃ 以上であるものを用いる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

氏 名 株式会社村田製作所